„RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER ENTMISCHUNG IN KCl-NaCl-MISCHEINKRISTALLEN IM VERGLEICH MIT MODELLSYSTEMEN"

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Bert Voß
aus Ratzeburg

Göttingen 1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0018

„RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER ENTMISCHUNG IN KCl-NaCl-MISCHEINKRISTALLEN IM VERGLEICH MIT MODELLSYSTEMEN"

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Bert Voß
aus Ratzeburg

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. M. Kahlweit

Korreferent: Prof. Dr. H.Cg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 2.5.1974

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. Problemstellung 1

II. Modellrechnung

1. Physikalische Grundlagen
   1.1 Qualitativer Ablauf der Entmischung 5
   1.2 Keimbildung 5
   1.3 Teilchenwachstum 10
   1.4 Beschreibung des Entmischungsvorganges 12

2. Numerische Lösung der Integralgleichung zur Beschreibung der Entmischung
   2.1 Das Modellsystem der streng regulären Mischung 14
   2.2 Aufbau des Programms 19
   2.3 Abhängigkeit der Entmischung von der Versuchsführung und den Eigenschaften des Modellsystems 23

III. Experimenteller Teil

1. Präparation 35
   1.1 Herstellung von Mischeinkristallen 35
   1.2 Abkühlung nach der Diffusion 37
   1.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 39
   1.4 Abdruckuntersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop 41

2. Auswertung
   2.1 Auswertungsverfahren 43
   2.2 Ergebnisse 45
   2.3 Versuch einer Verbesserung der Modellrechnung durch Verwendung von thermodynamischen Daten des Systems KCl-NaCl 49

Seite

IV. Zusammenfassung 53

V. Liste der häufig gebrauchten Symbole 55

VI. Literatur 57

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. M. Kahlweit im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung Kinetik der Phasenbildung, in der Zeit vom Mai 1971 bis März 1974 ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Kahlweit danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse.

Den Mitgliedern unserer Abteilung danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und viele fruchtbare Diskussionen.

Herrn Luckmann danke ich für die Herstellung der Zeichnungen und Photos.

I. PROBLEMSTELLUNG

Die Entmischung nicht vollständig mischbarer Lösungen ist häufig Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen. Dies gilt für Kristallisationsvorgänge aus Lösungen ebenso wie für die Entmischung in metallischen Systemen, die große technische Bedeutung hat, zum Beispiel für mechanische oder magnetische Eigenschaften von Werkstoffen. Solche technischen Legierungen bestehen meist aus mehr als zwei Komponenten, so daß sie einer theoretischen Beschreibung kaum zugänglich sind. Hierfür muß man sich auf binäre Legierungen beschränken, aber auch deren Phasendiagramme sind meist von komplizierter Struktur und können auch nicht näherungsweise durch einfache thermodynamische Lösungsmodelle beschrieben werden.

Unser Ziel ist es, die Entmischung einer binären Legierung in einem großen Variationsbereich der bestimmenden Parameter (Temperatur, Wärmebehandlung, Konzentration) experimentell zu untersuchen und mit dem Verhalten theoretischer Modellsysteme qualitativ und möglichst quantitativ zu vergleichen. Für die experimentelle Untersuchung sollen also beide Komponenten bei hohen Temperaturen möglichst durchgehend mischbar sein, bei tieferen Temperaturen aber nicht. Die hiernach günstigsten festen metallischen Systeme sind nach unserer Kenntnis:

1. Al - Zn

Neuere Arbeiten (GOLDAK und PARR, 1964) zeigen jedoch eine wesentlich kompliziertere Struktur des Phasendiagramms, die dieses System ungeeignet macht.

2. Au - Ni

Nach KÖSTER und DANNÖHL (1936) beginnt die Entmischung an Korngrenzen und läuft im Korn sehr langsam ab (KÖSTER und SCHNEIDER, 1937). Die Aktivierungsenergie für Volumendiffusion wird mit 65 kcal/mol (KUPTZ et al., 1955) bzw. 55 kcal/mol (CHATTERJEE und FABIAN, 1968) angegeben. Durch diese starke Temperaturabhängigkeit der Diffusion kann kaum erwartet werden, daß bei identischer Wärmebehandlung gleichzeitig in einem weiten Konzentrationsbereich Ergebnisse zu erhalten sind.

3. Au - Pt

Das Maximum der Mischungslücke liegt hier über der Schmelztemperatur des reinen Goldes. Dadurch ist eine gleiche Wärmebehandlung für alle Konzentrationen ausgeschlossen.

Bei anderen Systemen sind die Löslichkeitsbereiche zu klein, die Phasendiagramme zu asymmetrisch oder Matrix und ausfallende Phase haben verschiedene Strukturen. Daneben gibt es jedoch verschiedene Mischkristallsysteme aus Ionenkristallen mit einer annähernd symmetrischen Mischungslücke und ohne weitere Umwandlungen bis herab zur Raumtemperatur. Aus verschiedenen Gründen wurde das System KCl-NaCl (Phasendiagramm Abb.1) ausgewählt.

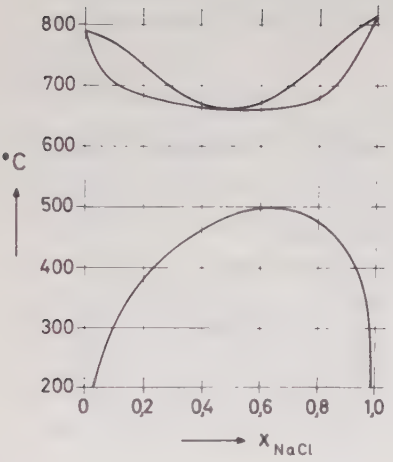

Abb. 1:
Phasendiagramm des Systems
KCl-NaCl nach TICHELAAR (1956)

1. Einkristalle der reinen Substanzen sind gut in {100}-Ebenen spaltbar.

2. Der homogene Bereich über 500°C liegt bei experimentell gut zugänglichen Temperaturen.

3. Die Mischungslücke liegt im extrinsischen Bereich der Selbstdiffusionskoeffizienten beider Komponenten (K^+ in KCl, Na^+ in NaCl), so daß deren Temperaturabhängigkeiten allein durch die Wanderungsenergien der Kationen bestimmt werden (Angaben verschiedener Autoren zwischen 15 und 28 kcal/mol, meist etwa 18 kcal/mol; nach Diffusion Data 1-6). So können vergleichbare Meßergebnisse über größere Konzentrationsbereiche erwartet werden.

4. Durch Messungen von TICHELAAR (1958, 1956) liegen thermodynamische Daten dieses Systems vor, die eine über ein thermodynamisches Modellsystem hinausgehende rechnerische Behandlung ermöglichen.

Durch die Auswahl eines ionischen Mischkristallsystems stellt sich außerdem die Frage, ob durch die anderen Bindungsverhältnisse gegenüber Metallkristallen auch Unterschiede im Ablauf einer Entmischung sichtbar werden.

In der Diplomarbeit (1971) wurde eine Methode zur Präparation und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung von KCl-NaCl-Mischeinkristallen entwickelt. Diese soll zu quantitativen Untersuchungen des Systems unter verschiedenen Versuchsbedingungen benutzt werden.

Daneben sollen im Rahmen der vorhandenen Theorien über Keimbildung und Wachstum der neuen Phase der Ablauf des Entmischungsvorgangs beschrieben und dessen Abhängigkeit von verschiedenen Systemeigenschaften und Versuchsparametern untersucht werden. Dazu werden wir das Verhalten eines sich entmischenden Systems zunächst am Modell der streng regulären Mischung diskutieren und dann untersuchen, ob die Benutzung von Meßdaten eines realen Systems eine bessere Beschreibung ermöglicht.

Näherungslösungen für das Ergebnis einer Entmischung wurden zum Beispiel für die Zahl der entstandenen Teilchen

der neuen Phase für verschiedene Versuchsbedingungen angegeben (zusammenfassende Darstellung von KAHLWEIT, 1970). Die Ergebnisse sind jedoch nicht quantitativ mit dem Experiment vergleichbar, sondern nur in den funktionellen Abhängigkeiten.

KAMPMANN und KAHLWEIT (1967,1970) lösten numerisch ein den Ablauf der Entmischung beschreibendes System von Differentialgleichungen und erhielten die Zeitabhängigkeiten der mittleren Teilchengröße, des kritischen Radius und einer normierten Größenverteilungsfunktion. Sie setzten aber isotherme Bedingungen voraus und erhielten die Lösung ohne Benutzung spezieller Systemeigenschaften.

II. MODELLRECHNUNG

1. Physikalische Grundlagen

1.1 Qualitativer Ablauf der Entmischung

Die Entmischung einer übersättigten binären, festen Mischung beschreibt man in drei Phasen:

1. Keimbildung,
2. Wachstum der gebildeten Partikeln,
3. Umlösung (Ostwald-Reifung).

Diese Vorgänge folgen zwar in dieser Reihenfolge aufeinander, sie lassen sich aber zeitlich nicht streng trennen, da zum Beispiel bereits gebildete Teilchen wachsen (Phase 2), während noch neue Teilchen gebildet werden (Phase 1).

Fast alle hierbei wesentlichen Vorgänge sind Gegenstand theoretischer Behandlung gewesen. Im folgenden soll auf der Basis dieser vorhandenen Theorien ein Rechenmodell aufgebaut werden, das es gestattet, den Entmischungsvorgang in Abhängigkeit der verschiedenen Parameter zu beschreiben. Als wesentliche Beschränkung wird ein konzentrationsunabhängiges Molvolumen angenommen.

1.2 Keimbildung

Kühlt man eine binäre Mischung aus dem homogenen Bereich oberhalb einer Mischungslücke ab, so zerfällt die Mischung nicht sofort nach Unterschreiten der Gleichgewichtslinie des

Zweiphasengebiets in zwei Phasen der Gleichgewichtskonzentrationen. Erst bei einer endlichen Übersättigung (Unterkühlung) bilden sich Keime. Das sind stabile wachstumsfähige Teilchen der neuen Phase, die durch ihr Wachstum die Übersättigung abbauen. Ursache hierfür sind zwei entgegengesetzte Beiträge zur Bildungsarbeit eines solchen Teilchens, der Gewinn an Mischungsenergie durch Entmischung und die aufzuwendende Bildungsenergie der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. In Mischungen ohne Gitterverzerrungen beschreibt man die Bildungsarbeit W eines kugelförmigen Teilchens der neuen Phase mit dem Radius r durch

$$W(r) = 4 \pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta\mu}{\bar{v}} \qquad \text{(II.1)}$$

$$\Delta\mu = \mu_2(x_o) - \mu_2(x_{S2}) \qquad \text{(II.2)}$$

Durch statistische Schwankungen in der übersättigten Mischung können sich Aggregate der neuen Phase bilden. Ihre Bildungsenergie erlaubt eine Aussage über ihre Stabilität,

$$\begin{array}{lll} < 0 & \text{stabil} & r > r_n \\ \frac{\partial W}{\partial r} = 0 & \text{labil} & r = r_n \\ > 0 & \text{instabil} & r < r_n \end{array} \qquad \text{(II.3)}$$

Ein Teilchen, dessen Radius größer ist als der kritische Keimradius r_n, wird als Keim bezeichnet. Aus (II.1) und (II.3) folgt für r_n

$$r_n = \frac{2\sigma\bar{v}}{\Delta\mu} \qquad \text{(II.4)}$$

und für die Keimbildungsarbeit

$$W_n = W(r_n) = \frac{4}{3} \pi \sigma r_n^2 \qquad \text{(II.5)}$$

BECKER und DÖRING (1935) haben die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten Keime für die Kondensation aus der Dampfphase angegeben. Wir benutzen diesen Ausdruck (BECKER, 1955), der in unserer Schreibweise lautet:

$$J = N_1^2 a_n \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right)\left[-\frac{1}{2\pi kT}\left.\frac{\partial^2 W_i}{\partial i^2}\right|_{i=n}\right]^{1/2} \qquad \text{(II.6)}$$

a_n ist die kinetische Konstante der Bildungsreaktion, die wir für diffusionsbestimmtes Wachstum ausdrücken durch

$$a_n = 4 \pi r_n D \qquad \text{(II.7)}$$

Wegen des Zusammenhangs

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = i \frac{\bar{V}}{N_L} \qquad \text{(II.8)}$$

zwischen Partikelradius und Zahl der Einerteilchen gilt

$$\left.\frac{\partial^2 W}{\partial i^2}\right|_{i=n} = \left.\frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right|_{r=r_n} \left(\frac{dr}{di}\right)^2_{i=n} \qquad \text{(II.9)}$$

mit

$$\frac{dr}{di} = \frac{\bar{V}}{N_L 4 \pi r^2} \qquad \text{(II.10)}$$

und aus (II.1) erhält man mit (II.4)

$$\left.\frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right|_{r=r_n} = -8\pi\sigma \qquad \text{(II.11)}$$

$$-\left.\frac{\partial^2 W}{\partial i^2}\right|_{i=n} = \frac{\sigma \bar{V}^2}{2\pi N_L^2 r_n^4} \qquad \text{(II.12)}$$

N_1 ist die Zahl der Einerteilchen der ausfallenden Phase. Ist deren Molenbruch x_{S2}, so gilt für eine Ausgangsmischung mit dem Molenbruch x_o

$$N_1 = \frac{N_L x_o}{\bar{V} x_{S2}} \qquad \text{(II.13)}$$

Setzt man (II.7), (II.12) und (II.13) in (II.6) ein, so erhält man

$$J = \frac{2 N_L D}{\bar{V} r_n} \left(\frac{x_o}{x_{S2}}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right) \qquad \text{(II.14)}$$

1.3 Teilchenwachstum

Das wahre Konzentrationsprofil eines Teilchens und der Umgebung ist nicht bekannt und muß daher durch ein für die Rechnung geeignetes Modell ersetzt werden. Dazu nehmen wir an, daß in allen ausgeschiedenen Partikeln immer der zur aktuellen Temperatur T gehörige Gleichgewichtsmolenbruch $x_{S2}(T)$ vorliegt und in der gesamten Umgebung ein aus der Massenbilanz berechenbarer mittlerer Molenbruch $x_o(t)$ existiert.

Zur Beschreibung des diffusionsbestimmten Teilchenwachstums benutzen wir die von ZENER (1949) unter der für geringe Übersättigungen gültigen Voraussetzung

$$(x_\infty - x(r)) / (x_{S2} - x(r)) \ll 1 \qquad \text{(II.15)}$$

aus der stationären Diffusion in eine Kugel mit dem Radius r in unendlicher Umgebung abgeleitete Lösung

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} \frac{x_\infty - x(r)}{x_{S2} - x(r)} \qquad \text{(II.16)}$$

Ist der Volumenbruchteil der ausgeschiedenen Phase V_p nicht klein gegen das Gesamtvolumen, kann der mittlere Abstand der Teilchen $2\bar{R}$ vergleichbar werden mit der mittleren Teilchengröße $2\bar{r}$. Dann kann man annehmen, daß der Konzentrationsgradient nicht erst im Unendlichen sondern im Abstand $\bar{R}$ verschwindet. ASIMOV (1963) gibt für diese Bedin-

gungen an

$$\left.\frac{dx}{dr}\right|_{r=r'} = \frac{x_\infty - x(r')}{r(1 - r'/\bar{R})} \qquad \text{(II.17)}$$

Damit erhält man statt (II.16)

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r(1 - r/\bar{R})} \; \frac{x_\infty - x(r)}{x_{S2} - x(r)} \qquad \text{(II.16 a)}$$

Für x_∞ setzen wir $x_o(t)$ ein, und für $x(r)$ ist der Sättigungsmolenbruch $x_s(r)$ über einer Oberfläche mit dem Krümmungsradius r einzusetzen, der durch die Gibbs-Thomson-Beziehung gegeben ist:

$$r = \frac{2\,\sigma\,\bar{V}}{u_2(x_s(r)) - u_2(x_{S2})} \qquad \text{(II.18)}$$

Ein Vergleich mit (II.4) und (II.2) zeigt, daß $x_s(r)$ der Molenbruch ist, zu dem $r = r_n$ wäre, und es gilt:

$$x_s(r) \begin{cases} < x_o & r > r_n \\ = x_o \quad \text{für} & r = r_n \\ > x_o & r < r_n \end{cases} \qquad \text{(II.19)}$$

Damit ergibt sich aus (II.16)

$$\frac{dr}{dt} \begin{cases} > 0 & r > r_n \\ = 0 \quad \text{für} & r = r_n \\ < 0 & r < r_n \end{cases} \qquad \text{(II.20)}$$

Dies ist die Grundlage für die Umlösung, das Wachsen der großen auf Kosten sich auflösender kleiner Teilchen.

Durch Integration von (II.16) erhält man zur Zeit t_o für den Radius eines zur Zeit t' gebildeten Teilchens:

$$r(t',t_o) = r_n(t') + \int_{t'}^{t_o} dt \, \frac{D(t)\,[x_o(t) - x_s(r,t)]}{r(t)\,[x_{S2}(t) - x_s(r,t)]} \qquad \text{(II.21)}$$

und entsprechend aus (II.16 a)

$$r(t',t_o) = r_n(t') + \int_{t'}^{t_o} dt \, \frac{D(t)}{r(t)\,[1-r(t)/\bar{R}(t)]} \, \frac{[x_o(t) - x_s(r,t)]}{[x_{S2}(t) - x_s(r,t)]}$$

(II.21 a)

1.4 Beschreibung des Entmischungsvorganges

Mit den bisher beschriebenen Ansätzen läßt sich der Ablauf des Entmischungsvorganges im Prinzip beschreiben. Wesentliche Vereinfachungen des Systems sind bisher:

1) $\frac{\partial \bar{V}}{\partial x} = 0$

2) Partikelkonzentration ist immer homogen $x_{S2}(T)$

3) Umgebungskonzentration ist x_o überall außerhalb der Partikel und wird mit x_∞ in (II.16) gleichgesetzt.

Damit läßt sich das gesamte Partikelvolumen V_p als Funktion der Zeit angeben (Systemvolumen gleich 1, $r(t_o)$ durch (II.21) beschrieben).

$$V_p(t_o) = \frac{4}{3}\pi \int_o^{t_o} \left\{ dt' \; J(t') \left[1 - V_p(t')\right] \right.$$

(II.22)

$$\left. \left[r_n(t') + \int_{t'}^{t_o} dt \; \frac{D(t)\left[x_o(t) - x_s(r,t)\right]}{r(t)\left[x_{S2}(t) - x_s(r,t)\right]} \right]^3 \right\}$$

Dabei sind nur $x_{S2}(T(t))$ und - mit Einschränkungen, die später diskutiert werden - $D(T(t))$ für eine gegebene Mischung allein Funktionen der Temperatur und damit bei bekanntem Temperaturprogramm eindeutige Zeitfunktionen.

Durch die Massenbilanz

$$x_o(t=0) = V_p(t) \cdot x_{S2}(t) + (1 - V_p(t))\, x_o(t) \qquad \text{(II.23)}$$

sind alle übrigen Funktionen der rechten Seite von (II.22) miteinander verknüpft. Zur Lösung der Integralgleichung (II.22) fehlen neben dem von außen vorgegebenen Temperaturverlauf T(t) noch die folgenden systembezogenen Funktionen

$x_{S1}(T)$	Verlauf der Mischungslücke
$x_{S2}(T)$	
$\mu_2^M(x,T) = \mu_2(x,T) - \mu_{O2}(T)$	Mischungsanteil des chemischen Potentials
$\sigma(x',x'')$	Grenzflächenenergie zwischen aneinandergrenzenden Phasen ' und "

$D(T, x)$

$\bar{V} = \text{const.}$

Sie sind meßbar oder müssen durch theoretische Ansätze beschrieben werden. Zur qualitativen Diskussion der Abhängigkeit des komplexen Entmischungsvorganges von verschiedenen Systemeigenschaften wollen wir zunächst im Modell der streng regulären Mischung rechnen.

2. Numerische Lösung der Integralgleichung zur Beschreibung der Entmischung

2.1 Das Modellsystem der streng regulären Mischung

Das einfachste thermodynamische Modellsystem, das oberhalb eines Temperatur T_c vollständig mischbar ist, unterhalb von T_c aber eine Mischungslücke hat, ist die streng reguläre Mischung mit konstantem Parameter $A \neq 0$.

$$G^M = Ax(1-x) + kT[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \qquad \text{(II.24)}$$

$$\mu_1^M = kT \ln(1-x) + Ax^2$$

$$\mu_2^M = kT \ln x + A(1-x)^2 \qquad \text{(II.25)}$$

Die Grenzmolenbrüche x_{S1} und x_{S2} der Mischungslücke für $T < T_c$ sind die Lösungen der Gleichung

$$\frac{kT}{A} = \frac{1 - 2x}{\ln((1-x)/x)} \quad , \quad x_{S2}=1-x_{S1} \tag{II.26}$$

Das Maximum der Mischungslücke liegt bei

$$x_{S1}(T_c) = x_{S2}(T_c) = 0,5 \quad , \quad \frac{kT_c}{A} = 0,5 \tag{II.27}$$

Für die Grenzflächenenergie σ nehmen wir an, daß ihr Wert unabhängig ist von dem Krümmungsradius der Grenzfläche, und berechnen sie nach einer von BECKER (1938) angegebenen Methode für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter und eine unstetige Konzentrationsänderung von x' auf x" in einer regulären Mischung mit konstantem Molvolumen. E_{ij} sei die Wechselwirkungsenergie zwischen nächsten Nachbarn der Komponenten i und j. Dann ist der Ausdruck

$$E = E_{12} - \frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) \tag{II.28}$$

mit dem Parameter A der regulären Mischung verknüpft durch:

$$A = Z \cdot E \tag{II.29}$$

Z = Zahl der nächsten Nachbarn

Ist Z' die Zahl der nächsten Nachbarn in der Ebene parallel zur Grenzfläche (dies sei eine $\{100\}$-Ebene), so ist (Z - Z')/2 die Zahl der über die Grenzfläche hinwegreichenden Bindungen.

Wir betrachten zwei Würfel mit den Molenbrüchen x' und x", die wir beide in einer $\{100\}$-Ebene (Querschnitt 1/2)

durchtrennen. Bei statistischer Verteilung der Atome ist dann der Beitrag dieser Grenzfläche zur Bindungsenergie im Kristall mit dem Molenbruch x'

$$E(x',x') = \frac{N}{2}\cdot\frac{Z-Z'}{2}\left[(1-x')^2E_{11}+x'^2E_{22}+2x'(1-x')E_{12}\right] \quad (II.30)$$

(mit $E_{12}=E_{21}$, N=Zahl der Atome in einer {100}-Ebene der Fläche 1)

Der Ausdruck für x" ist genau entsprechend. Setzt man die Halbwürfel anders zusammen, nämlich x' mit x", so erhält man

$$E(x',x'') = \frac{N}{2}\cdot\frac{Z-Z'}{2}\left[(1-x')(1-x'')E_{11}+x'x''E_{12} + (1-x')x''E_{12}+(1-x'')x'E_{12}\right] \quad (II.31)$$

Zur Erzeugung dieser Grenzfläche hat man die Grenzflächenenergie σ aufbringen müssen.

$$E(x',x')+E(x'',x'')+\sigma = 2E(x'',x') \quad (II.32)$$

$$\sigma = \frac{N}{2}\cdot\frac{Z-Z'}{2}\left[2(1-x')(1-x'')E_{11}+2x'x''E_{22}+2\{(1-x')x''+x'(1-x'')\}E_{12} - (1-x')^2E_{11}-x'^2E_{22}-2x'(1-x')E_{12} - (1-x'')^2F_{11}-x''^2E_{22}-2x''(1-x'')E_{12}\right] \quad (II.33)$$

Durch Zusammenfassen der Summanden erhält man

$$\sigma = N \frac{Z-Z'}{2} \left[E_{12}-\frac{1}{2}(E_{11}+E_{22})\right](x'-x'')^2 \qquad (II.34)$$

und mit (II.28)

$$\sigma = N E \frac{Z-Z'}{2} (x'-x'')^2 \qquad (II.35)$$

Im kubisch-flächenzentrierten Gitter ist

$$Z=12 \ , \ Z'=4 \ , \ \frac{Z-Z'}{2} = 4 = \frac{Z}{3} \qquad (II.36)$$

$$N=\frac{2}{a^2} \qquad (II.37)$$

$$N_L \cdot a^3 = 4\bar{V} \ , \ a = (4\bar{V}/N_L)^{1/3} \qquad (II.38)$$

$$N = \left(\frac{N_L^2}{2\bar{V}^2}\right)^{1/3} \qquad (II.39)$$

$$\sigma = \frac{A}{3}\left(\frac{N_L^2}{2\bar{V}^2}\right)^{1/3} (x'-x'')^2 \qquad (II.40)$$

Der Diffusionskoeffizient ist in zwei Funktionen wesentlich, durch den Ansatz (II.7) in der Keimbildungshäufigkeit J (II.14) und für das Teilchenwachstum (II.21). Die Keimbildung steht am Anfang der Entmischung, läuft also voraussichtlich bei der Anfangskonzentration $x_o(t=0)$ oder nur wenig geringeren Werten ab. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird normalerweise gut beschrieben durch

$$D = D_o \exp(-Q/RT) \qquad (II.41)$$

Es erscheint möglich, ohne wesentliche Fehler den meßbaren Verlauf des Diffusionskoeffizienten oberhalb der Mischungslücke in die Mischungslücke hinein zu extrapolieren. Zumindest sollte die Aktivierungsenergie Q der Diffusion eine brauchbare Näherung auch für den Platzwechsel an der Grenzfläche darstellen. Da die wesentlichen Abhängigkeiten in J (II.14) durch die Exponentialterme gegeben sind und der vorexponentielle Faktor eher den Charakter einer Abschätzung hat, können wir eine gewisse Unsicherheit von D_o in Kauf nehmen und behandeln diese Größe als Parameter, dessen Wert etwa bei D_o im homogenen Bereich liegt. Das Teilchenwachstum findet vollständig in dem Konzentrationsbereich statt, der Gleichgewichtsmessungen nicht zugänglich ist. D kann also auch hier nur abgeschätzt werden. Wir benutzen (II.41) und nehmen an, daß Q konzentrationsunabhängig ist, lassen aber zu, daß D_o hier einen etwas anderen Wert hat als bei der Keimbildung. Dies erscheint sinnvoll, da bei der Keimbildung in realen Systemen mit $\partial\bar{V}/\partial x \neq 0$ die Zahl der Leerstellen sich ändern kann, was eine Änderung von D_o bewirkt, und so außerdem eine entkoppelte Variation von Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen möglich ist. Die Werte für D_o und Q werden an denen der reinen Substanzen KCl und NaCl im extrinsischen Bereich orientiert.

2.2 Aufbau des Programms

Gesucht wird die Lösung der Integralgleichung (II.22) unter Verwendung der Beziehungen für r_n (II.4), W_n (II.5), J (II.14), $x_s(r)$ (II.18), $r(t',t_o)$ (II.21) bzw. (II.21 a), die Massenbilanz (II.23), $\mu_2(x)$ (II.25), x_s (II.26), σ (II.40), D (II.41) und einer zu definierenden Funktion T(t). Eine geschlossene Lösung ist nicht möglich, so daß wir numerische Verfahren anwenden müssen. Dazu werden die Integrationen in (II.22) durch entsprechende Summationen ersetzt und mit einem Digitalrechner +) sukzessive berechnet. Der wesentliche Ablauf des in FORTRAN V geschriebenen Programms ist schematisch in Abb. 2 wiedergegeben. Um das Programm leicht für andere Systeme benutzen zu können, wurden die systemabhängigen Funktionen und das Temperaturprogramm als Unterprogramme abgetrennt. Die Diffusionskoeffizienten werden getrennt für die Keimbildung (D_K) und das Wachstum (D_W) berechnet. Die impliziten Gleichungen für x_s (II.26) und $x_s(r)$ (II.18) werden mit einem Bibliotheksunterprogramm (WEGSTEIN-Iteration) gelöst.

Das Programm geht zunächst in größeren Zeitschritten Δt vor, bis ein vorgegebener minimaler Wert der Keimbildungshäufigkeit J_{min} überschritten wird, und springt dann in die eigentliche Programmschleife. Dort werden die für den nächsten Zeitschritt gültigen Werte der Systemfunk-

+) UNIVAC 1108 der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH, Göttingen

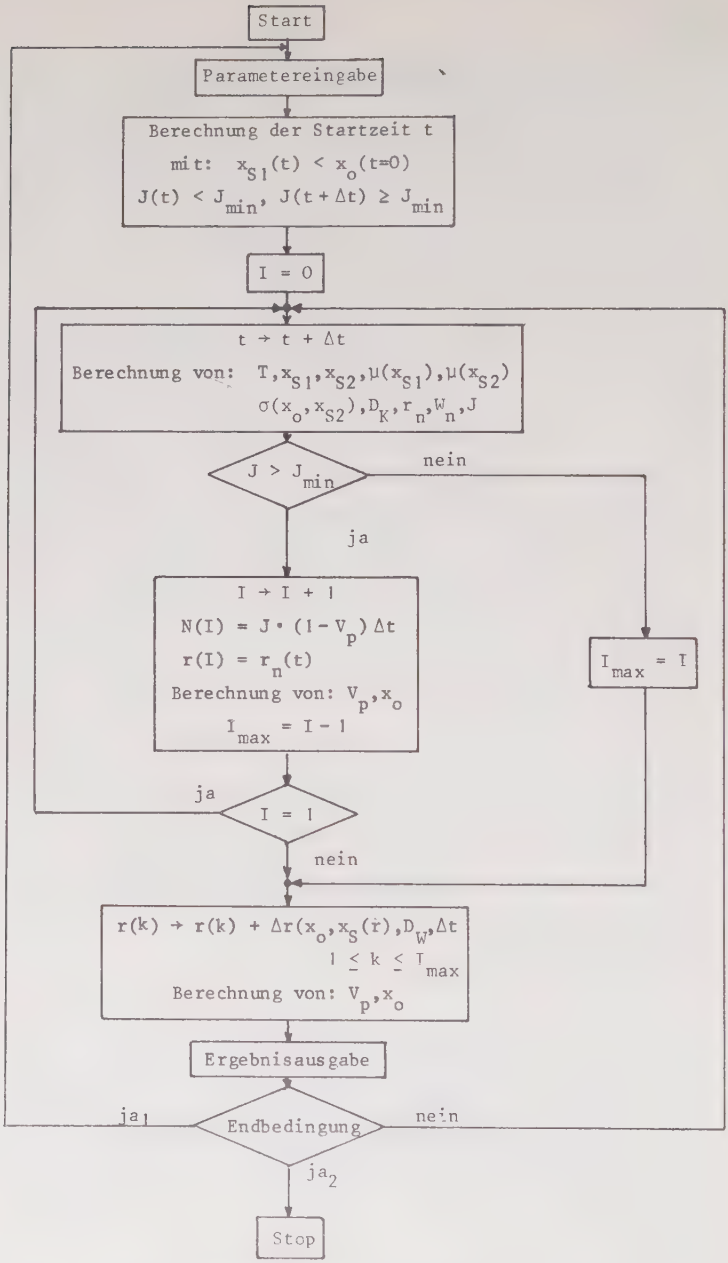

Abb.2: Flußdiagramm des Hauptprogramms

tionen und daraus J berechnet. Ist $J \geq J_{min}$, wird eine neue Teilchenklasse eingerichtet, ist $J < J_{min}$, wird direkt zum Teilchenwachstum übergegangen. Hier werden nach (II.21) bzw. (II.21 a) die Teilchenradien der vor diesem Zeitintervall gebildeten Teilchen um Δr verändert. Dann wird aus der Massenbilanz der Wert von x_o für das Ende des Zeitintervalls berechnet. Nach der Zwischen- oder Endergebnisausgabe springt das Programm zurück an den Schleifenanfang für den folgenden Summationsschritt, vor die Parametereingabe oder zum Ende.

Die Ergebnisse der Rechnungen hängen von der Größe des Zeitschrittes Δt ab, da für das gesamte Zeitintervall die bestimmenden Größen wie T, D, x_o auf ihrem Anfangswert festgehalten werden. Allgemeine Systemgrößen wie V_p, x_o, $\bar{r}$ hängen annähernd linear von Δt ab, so daß man Δt nach der zulässigen Maximalabweichung vom extrapolierten Wert für $\Delta t = 0$ für eine Reihe ähnlicher Rechnungen bestimmen kann. Die im folgenden dargestellten Rechnungen sind meist mit $\Delta t < 0{,}5$ s und $\Delta t \cdot \dot{T} \approx 0{,}001$ K berechnet worden.

Durch die Festlegung der Zahlenwerte

$$T_c = 1$$
$$A/k = 2 \qquad \text{(II.42)}$$

erhalten wir die Ergebnisse in einer normierten Tempe-

raturskala T/T_c. Eine Verbindung von der Aktivierungsenergie der Diffusion Q zu deren Werten in realen Systemen liefert das Verhältnis

$$\frac{Q}{A} = \frac{Q}{2kT_c} \qquad \text{(II.43)}$$

Dem realen System KCl-NaCl mit $T_c = 773$ K und $Q \approx 3 \cdot 10^{-20}$ cal K^{-1} (18 kcal K^{-1} mol^{-1}, s.S. 3) entspricht

$$\frac{Q}{A} \approx 6\ K^{-1} \qquad \text{(II.44)}$$

Dieser Wert wurde für die meisten Rechnungen benutzt. Für das Molvolumen wurde

$$\bar{V} = 30\ cm^3 mol^{-1}$$

eingesetzt.

2.3 Abhängigkeit der Entmischung von der Versuchsführung und den Eigenschaften des Modellsystems

a) Wärmebehandlung - Verlauf der Temperaturfunktion

Für den Vergleich verschiedener Rechnungen ist es günstig, mit einer linearen Temperaturfunktion, also konstanter Abkühlgeschwindigkeit, zu rechnen. Experimentelle Bedingungen werden meist besser durch eine exponentielle Zeitfunktion beschrieben. Daher untersuchen wir zunächst den Unterschied bei Verwendung der Temperaturfunktionen

$$T_l(t) = 1 + \dot{T} \cdot t \qquad \text{(II.45)}$$

$$T_e(t) = 0{,}4 + 0{,}6 \exp(-t/\tau) \qquad \text{(II.46)}$$

Mit $\dot{T} = -0{,}01\ K\ s^{-1}$ und $\tau = 51$ s gilt für $x_o = 0{,}25$ beim überschreiten der Gleichgewichtslinie zum metastabilen Bereich

$$\dot{T}_l = \dot{T}_e$$

Die auch im weiteren verwendeten Parameter - soweit nicht anders angegeben - sind:

$$\begin{aligned} \dot{T} &= -0{,}01\ K\ s^{-1} \\ x_o &= 0{,}25 \\ Q/A &= 6\ K^{-1} \\ D_o &= 5 \cdot 10^{-4}\ cm^2 s^{-1} \end{aligned} \qquad \text{(II.47)}$$

Der Ablauf der Entmischung sei in Verbindung mit Abb. 3 skizziert:

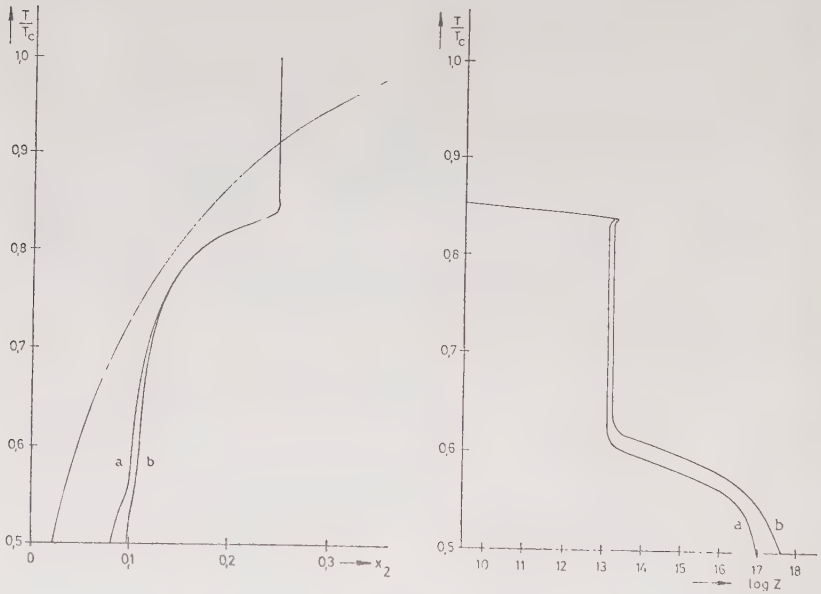

Abb. 3: Mittlerer Molenbruch des übersättigten Mischkristalls x_o und Logarithmus der Teilchenzahl Z (Z in cm^{-3}) als Funktion der Temperatur.

a) T(t) exponentiell abfallend
b) T(t) linear abfallend

Mit abnehmender Temperatur wird die Grenzlinie der Mischungslücke bei $T/T_c = 0{,}91$ überschritten, zunächst bleibt aber $x_o = 0{,}25$. Erst bei einer ausreichenden Unterkühlung ($T/T_c \approx 0{,}86$) ist der kritische Keimradius so klein ($r_n \approx 30$ Å), daß Keimbildungsgeschwindigkeit größer als $10^5\ s^{-1}cm^{-3}$ wird. Dieser Wert ist J_{min} dieser Rechnung. Jetzt bilden sich Teilchen, die schnell wachsen

und ab $T/T_c \approx 0{,}84$ merklich die Konzentration verändern. Dadurch nimmt r_n schnell zu und J wird sehr klein. Die zuletzt entstandenen Teilchen werden von r_n überholt, nach (II.3) instabil und lösen sich wieder auf (Umlösung). So geht die Teilchenzahl etwas zurück und bleibt danach zunächst konstant. Die vorhandenen Teilchen bauen durch ihr Wachstum die Übersättigung $(x_o(t) - x_s(t))$ ab. Durch die Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Temperatur und die geringe Wachstumsgeschwindigkeit großer Teilchen (durch die Ansätze (II.21)) nimmt dann die Übersättigung wieder zu und ermöglicht schließlich die Bildung neuer Keime. Die zuerst gebildete Gruppe von Teilchen erreicht bis $T/T_c = 0{,}5$ Radien um 0,1 µm, die zweite Gruppe nur etwa 0,001 µm bis 0,01 µm.

Die Unterschiede zwischen den beiden Rechnungen mit den Temperaturfuktionen (II.45) und (II.46) sind gering und nicht qualitativ, so daß wir zur Diskussion der weiteren Abhängigkeiten den linearen Ansatz (II.45) benutzen.

Der Verlauf von x_o und Z in Abhängigkeit von der Temperatur wird jeweils bis $T/T_c = 0{,}5$ dargestellt. Wir werden sehen, daß diese willkürliche Endtemperatur das Endergebnis so wesentlich beeinflußt, daß wir uns auf eine Diskussion der Ergebnisse im Bereich mit konstanter Teilchenzahl Z beschränken müssen.

b) Teilchenwachstum nach Gleichung (II.21) oder (II.21 a) bei verschiedenen Anfangskonzentrationen

Bei einer Änderung von x_o wird zwangsläufig die Entmischungstemperatur geändert, so daß die Abb. 4 keinen reinen Konzentrationseffekt zeigt. Man erkennt jedoch, daß keine prinzipiellen Unterschiede zum vorher beschriebenen Ablauf bestehen. Die Kurven a_1 bis a_3 wurden mit

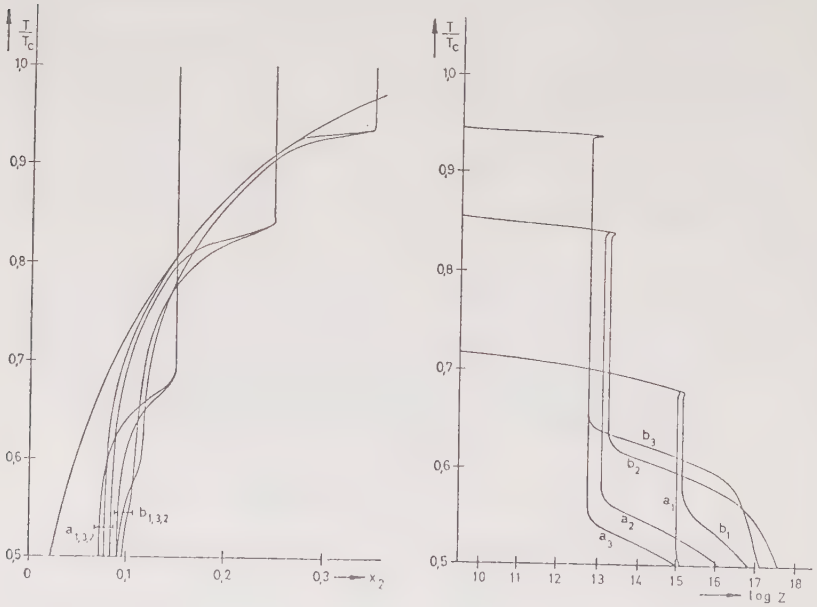

Abb. 4: x_o und log Z als Funktion von T/T_c
a) Teilchenwachstum nach (II.21 a)
b) " " (II.21)
1) $x_o = 0{,}15$ 2) $x_o = 0{,}25$ 3) $x_o = 0{,}35$

(II.21 a) für das Teilchenwachstum berechnet, b_1 bis b_3 mit (II.21). Das teilchenabstandsabhängige Korrektur-

glied in (II.21 a) bewirkt im Mittel eine Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten und insbesondere, daß auch große Teilchen noch weiterwachsen. So tragen auch bei tieferen Temperaturen die anfangs gebildeten Teilchen noch zum Abbau der Übersättigung bei. Dadurch ist bei den x_o-Kurven a_1 bis a_3 in Abb. 4 x_o immer kleiner als in den entsprechenden Kurven b_1 bis b_3, und die zweite Keimbildungsphase beginnt für a erst bei tieferen Temperaturen. Die qualitativen Ergebnisse dieses Kapitels gelten bei Benutzung beider Gleichungen, die quantitativen Differenzen liegen jeweils in der gleichen Größenordnung, wie hier gezeigt.

c) Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten D_o und von der Abkühlgeschwindigkeit $\dot{T}$

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse von Rechnungen mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten, die identisch sind mit den bei Variationen von $\dot{T}$ erhaltenen. Die benutzten Werte sind:

		a	b	c
$-\dot{T} = 0{,}01\ K\ s^{-1}$	mit D_o	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$D_o = 5 \cdot 10^{-4}\ cm^2 s^{-1}$	mit $-\dot{T}$	0,01	0,1	1
	$-\dot{T}/D_o$	20	200	2000

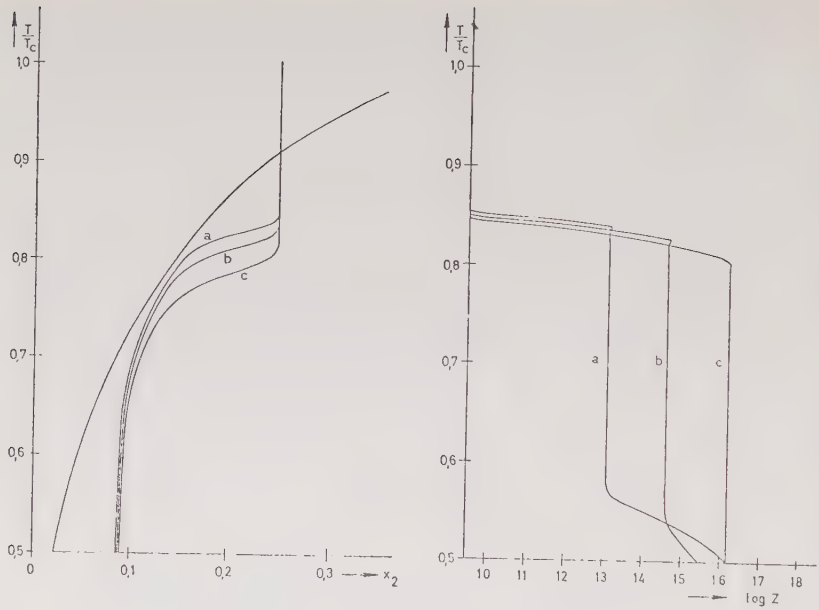

Abb. 5: x_o und log Z als Funktion von T/T_c

	a	b	c
$-\dot{T}/D_o$	20	200	2000

Eine Auftragung von log Z gegen log $(\dot{T}/D_o)$ ergibt eine Gerade mit der Steigung 1,5. Die Rechnung liefert also für die Zeit nach der ersten Keimbildung

$$Z \alpha \left(-\frac{\dot{T}}{D_o}\right)^{3/2} \qquad \text{(II.48)}$$

Dies ist ein Ergebnis, das von KAHLWEIT (1970) auf anderem Wege abgeleitet wurde. Auffällig ist, daß die Übersättigung trotz wesentlich verschiedener Versuchsbedingungen auf annähernd gleiche Endwerte abgebaut wird.

Um zu untersuchen, wie Änderungen von D_o auf das System wirken, variierten wir nur D_K (D_o für die Keimbildung) oder D_W (D_o für das Teilchenwachstum) und hielten jeweils den anderen Wert konstant mit $5 \cdot 10^{-4}$ cm^2 s^{-1}. Die Abb. 6 zeigt die Ergebnisse bei Änderungen von D_K, Abb. 7 entsprechend die bei Änderung von D_W. Im Verlauf von x_o ist kein wesentlicher Unterschied erkennbar, beide Änderungen wirken jedoch sehr verschieden auf die Struktur der Ausscheidung. Eine Änderung von D_W um zwei Größenordnungen verändert die Teilchenzahl praktisch genauso,

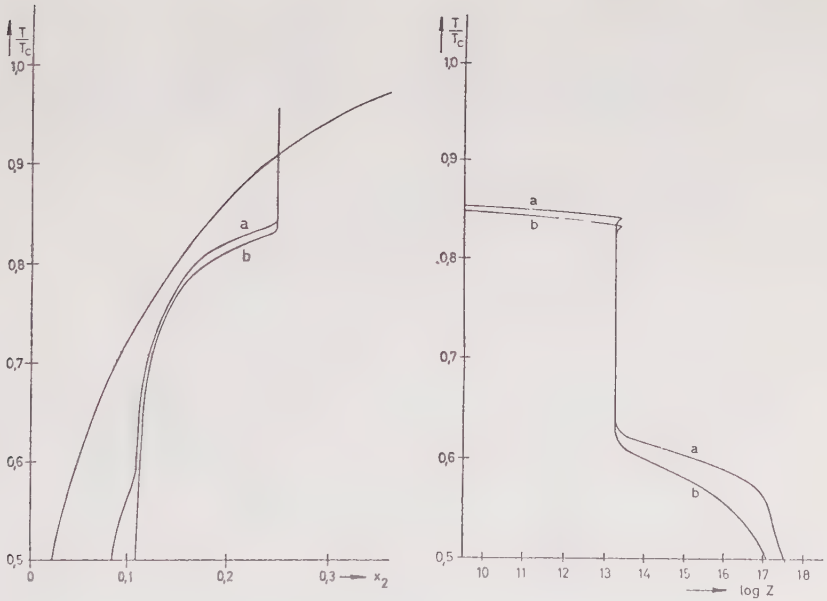

Abb. 6: x_o und log Z als Funktion von T/T_c

a) $D_K = 5 \cdot 10^{-3}$

b) $D_K = 5 \cdot 10^{-5}$ $\quad D_W = 5 \cdot 10^{-4}$

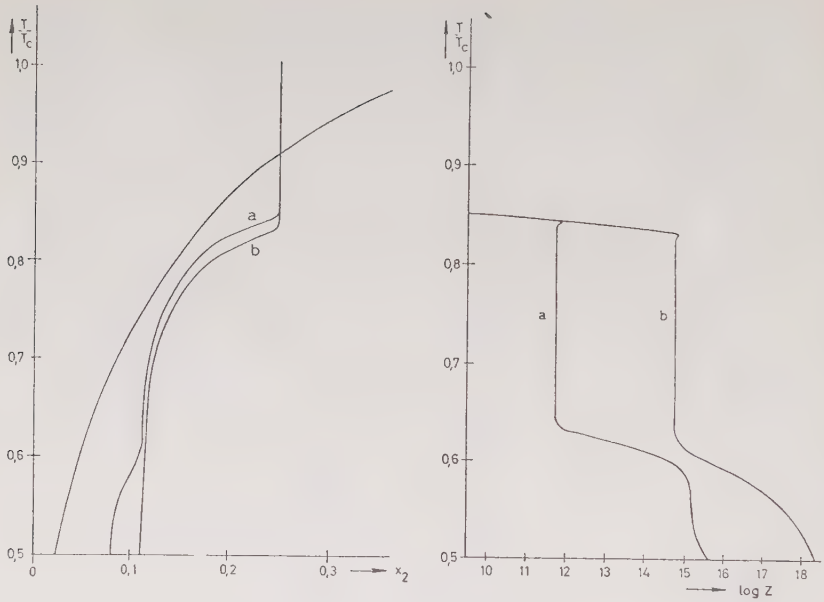

Abb. 7: x_o und log Z als Funktion von T/T_c

a) $D_W = 5 \cdot 10^{-3}$

b) $D_K = 5 \cdot 10^{-4}$ $D_W = 5 \cdot 10^{-5}$

wie eine gleiche Änderung von D_o (Abb. 5). Dementsprechend hat eine gleiche Variation von D_K keinen sichtbaren Einfluß auf Z. Die Keimbildung setzt nur bei kleinerem D_K etwas später ein.

Damit ist gleichzeitig gezeigt, daß eine Ungenauigkeit in der Abschätzung des vorexponentiellen Faktors um 2 Größenordnungen keinen meßbaren Einfluß auf die Teilchenzahl nach der Entmischung hat.

d) Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie

Das Ergebnis von Teil c legt die Vermutung nahe, daß für die Teilchenzahl Z der Betrag des Diffusionskoeffizienten während der Keimbildung besonders wesentlich ist. Um den Einfluß der Aktivierungsenergie Q zu untersuchen, halten wir daher den Wert von D zu Beginn der Keimbildung ($T/T_c \approx 0{,}86$) konstant, indem wir zu Werten von Q/A zwischen 0 und 10 K^{-1} D_o entsprechend anpassen.

Abb. 8 zeigt, daß die starke Abnahme des Diffusionskoeffizienten für $Q/A = 10\ K^{-1}$ erwartungsgemäß zu

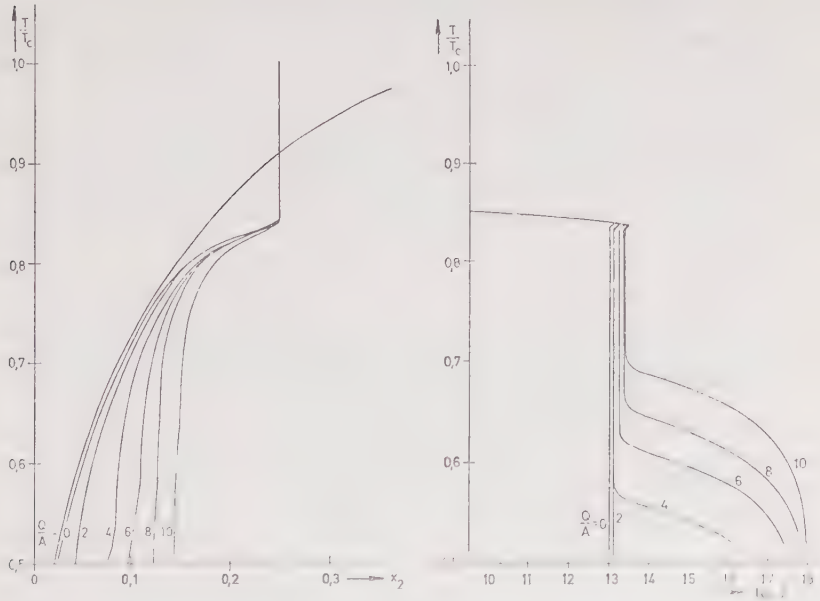

Abb. 8: x_2 und log Z als Funktion von T/T_c für verschiedene Werte von Q/A mit konstantem Wert $D(T = 0{,}86)$.

einer relativ großen Übersättigung am Ende führt, während x_o für $Q/A = 0\ K^{-1}$ fast den Gleichgewichtswert x_{S1} annimmt. Entsprechend den bisherigen Ergebnissen wird die Teilchenzahl Z der ersten Keimbildung nur wenig beeinflußt und die zweite Keimbildungsphase setzt bei größeren Werten von Q/A früher ein.

e) Teilchengröße

Neben der bisher diskutierten Teilchenzahl Z ist auch die mittlere Teilchengröße $\bar{r}$ meßbar. Es wurde gezeigt, daß der Wert von Z unmittelbar nach der Keimbildung nur wesentlich abhängt von $(\dot{T}/D_o)$ während der Keimbildung. Für den Teilchenradius kann man jedoch annehmen, daß nicht nur die Bedingungen während der Keimbildungsperiode, sondern auch noch die der folgenden Zeit den Wert von $\bar{r}$ beeinflussen. Daher muß man hier mit einer schlechteren Übereinstimmung von Theorie und Experiment rechnen.

Qualitativ ergeben die Rechnungen, daß $\bar{r}$ bei konstantem D_o und Q mit wachsendem x_o stark zunimmt. Dies ist verständlich, da die Teilchen bei wesentlich verschiedenen Temperaturen gebildet werden und bei verschiedenen Diffusionskoeffizienten und unterschiedlich lange bis zur Endtemperatur wachsen.

Entsprechend ist die Abhängigkeit von Q geringer, da hier die Teilchen im Anfangsstadium mit annähernd gleichen Diffusionskoeffizienten wachsen.

Die Abb. 5 zeigte, daß x_o am Ende der Ausscheidung nicht wesentlich von $(\dot{T}/D_o)$ abhängt, das gesamte ausgeschiedene Volumen V_p also etwa gleich ist. Im Bereich vor der zweiten Keimbildung liegt nur eine Gruppe von Teilchen vor, und es ist sinnvoll $\bar{r}$ zu berechnen.

$$V_p \alpha Z_v \bar{r}^3 \approx \text{const} \qquad \text{(II.49)}$$

Mit (II.48) ergibt das

$$\bar{r} \alpha \left(\frac{1}{Z_v}\right)^{1/3} \approx \left|\frac{\dot{T}}{D_o}\right|^{-1/2} \qquad \text{(II.50)}$$

Abb. 9 zeigt eine Auftragung von $\log \bar{r}$ $(T/T_c=0{,}6)$ gegen $\log D_o$ aus mehreren Rechnungen. Die eingezeichnete Gerade entspricht dem Zusammenhang

$$\bar{r} \alpha D_o^{1/2} \qquad \text{(II.51)}$$

Nach dem in Teil c Gesagten gilt dann auch (II.50).

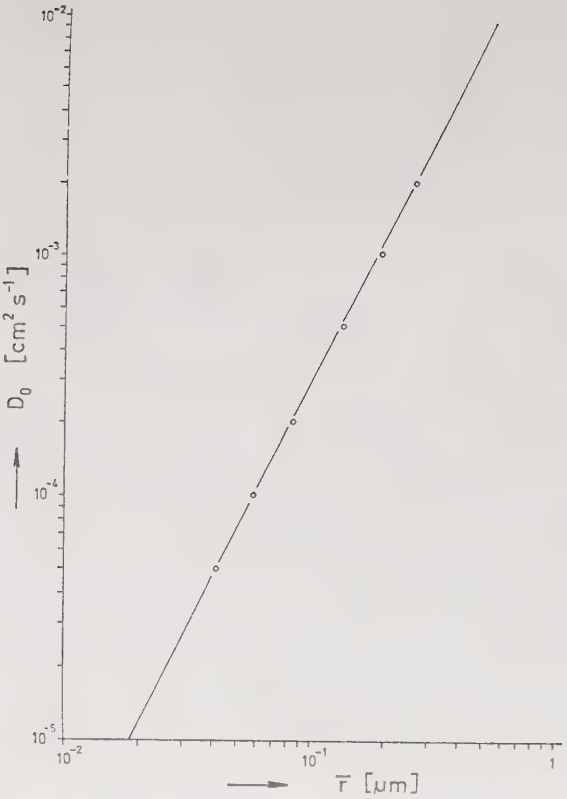

Abb. 9: Zusammenhang zwischen D_o und $\bar{r}$ für $\dot{T} = -0{,}01\ K\,s^{-1}$
Die Gerade entspricht $\bar{r} \alpha D_o^{1/2}$.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Präparation

Das Untersuchungsverfahren gleicht in den wesentlichen Teilen dem bereits früher (VOSS et al., 1972) beschriebenen.

1.1 Herstellung von Mischeinkristallen

Zur Untersuchung der Entmischung im Volumen ohne Ausscheidung an Korngrenzen sind Einkristalle am günstigsten. Im hier vorliegenden System haben sie dazu noch den Vorteil, daß sie gut in {100}-Ebenen spaltbar sind und so ohne Schleifen und Polieren glatte Flächen zur mikroskopischen Beobachtung zur Verfügung stehen.

Als Ausgangsmaterial dienten KCl- und NaCl-Einkristalle der Firma KORTH, Kiel, die in den Abmessungen 5 x 5 x 10 mm^3 mit dem Reinheitsgrad "ultrarein" geliefert wurden. Sie wurden in einer Anordnung, die in Abb.10 dargestellt ist, für 4 Tage bei $(640 \pm 1)^{\circ}C$ in N_2-Atmosphäre in einen Ofen gebracht. In dieser Zeit diffundieren die Kationen durch die Berührungsfläche in den jeweils anderen Kristall, so daß man am Ende einen vermischten Mischkristall mit kontinuierlich veränderter Konzentration zwischen reinem KCl auf der einen und reinem NaCl auf der anderen Seite erhält. Die Dicke dieser Mischkristallschicht beträgt nach 4 Tagen etwa 1 mm. Der Konzentrationsverlauf, der an

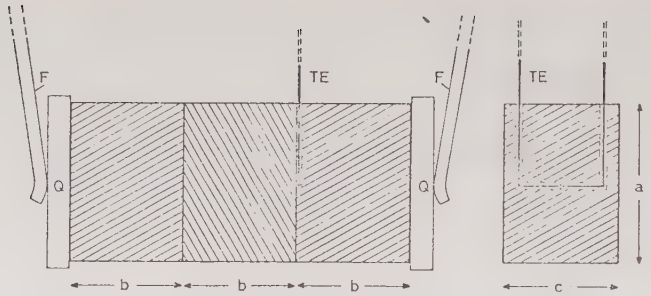

Abb. 10 Anordnung der Kristalle während der Wärmebehandlung (F = Feder, Q = Quarzscheiben, TE = 0,1 mm Ø Pt/PtRh-Thermoelement)

definiert ausgelagerten Proben aus der Massenbilanz und der Annahme des eingestellten Gleichgewichts bestimmt wurde, ist in Abb. 11 wiedergegeben.

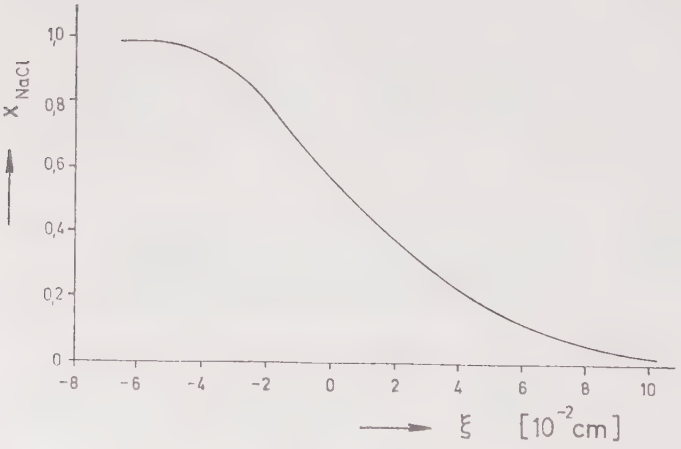

Abb. 11 Konzentrationsverlauf in der Diffusionszone, ξ = 0 Berührungsfläche bei der Diffusion

1.2 Abkühlung nach der Diffusion

Bis zum Ende der Mischkristallherstellung befindet sich die Probe immer bei 640°C, also bei einer Temperatur deutlich oberhalb der Mischungslücke. Da ein extrem schnelles Abschrecken, wie man es bei metallischen Proben häufig durchführt, wegen der Sprödheit des Kristalls und der recht großen Probenabmessung nicht möglich ist, kann man nicht die vergleichsweise kleinen Mischkristallbereiche in vermischtem Zustand bei Raumtemperatur erhalten und dann getrennt weiterbehandeln. Daher kann nur die Entmischung durch den an die Diffusion anschliessenden Abkühlungsvorgang untersucht werden. Wir wählten die symmetrische Probenanordnung (Abb. 10), um eine saubere Diffusionsschicht für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zu erhalten und gleichzeitig an einem äquivalenten Ort den zeitlichen Temperaturverlauf messen zu können. Dazu wurde ein Pt/PtRh-Thermoelement mit 0,1 mm Drahtdurchmesser mit der Meßstelle in der Flächenmitte in eine passende Pille in einem Kristall eingebettet. Es wurden Messungen mit verschieden langer Drahtführung im Kristall gemacht, die keine signifikanten Unterschiede zeigten.

Die verschiedenen erhaltenen Abkühlkurven von Kristallen, die für Messungen benutzt wurden, sind in Abb. 12 dargestellt. Die durchgezeichneten Kurven entsprechen den Ansätzen

$$T(t) = T_\infty + \Delta T \exp(-t/\tau) \qquad \text{(III.1)}$$

$$\dot{T}(T) = -\frac{1}{\tau}(T-T_\infty) \qquad \text{(III.2)}$$

mit den dort angegebenen Werten.

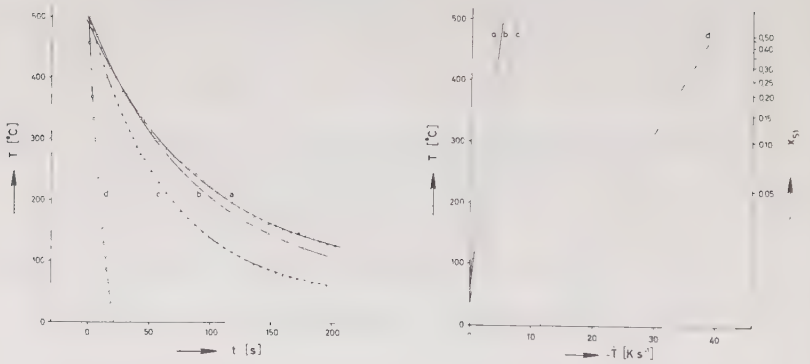

Abb. 12 Temperatur als Funktion der Zeit und Abkühlgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur für die Abkühlung nach der Diffusion.

	Maße [mm] (s.Abb.10) a	b	c	T_∞[°C]	τ[s]	Kühlung
a	10	5	5	78	95	N_2-Gas ruhend
b	5	5	5	60	89	N_2-Gas verwirbelt
c	5	5	5	40	65	N_2-Gas verwirbelt
d	5	5	5	-196	17	N_2 flüssig,siedend

1.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) erzeugt ein Bild einer Oberfläche, indem zwei Elektronenstrahlen synchron einen Bildschirm und ein um den Faktor 1/V linear verkleinertes Stück der Objektoberfläche abrastern. Entsprechend der Zahl der aus dem Objekt durch den Primärelektronenstrahl freigesetzten Sekundärelektronen wird die Intensität des anderen Elektronenstrahls gesteuert und so ein Bild der Oberfläche erzeugt. Um eine elektrische Aufladung des Objektes, die den Primärstrahl merklich beeinflussen kann, zu vermeiden, müssen Objekte mit der geringen Leitfähigkeit unserer Ionenkristalle mit einer hinreichend leitenden Schicht versehen werden, die das Bild möglichst wenig verfälscht. In der Diplomarbeit war gezeigt worden, daß eine im Vakuum aufgedampfte Schicht aus (nacheinander) Kohlenstoff, Gold und wieder Kohlenstoff diese Forderung von mehreren untersuchten Schichten am besten erfüllte (Schichtdicken etwa 30 Å C, 50 Å Au, 50 Å C). Da die Mischkristalle feuchtigkeitsempfindlich sind, muß man frische Spaltflächen untersuchen. Spaltet man die Kristalle an Luft und bedampft sie anschließend wie angegeben, so erhält man ein Oberflächenrelief (Abb. 13), welches auf bei der Entmischung entstandene Teilchen zurückzuführen ist. Spaltet man sie dagegen im Vakuum unmittelbar vor der Bedampfung, und schützt die Oberfläche durch einen

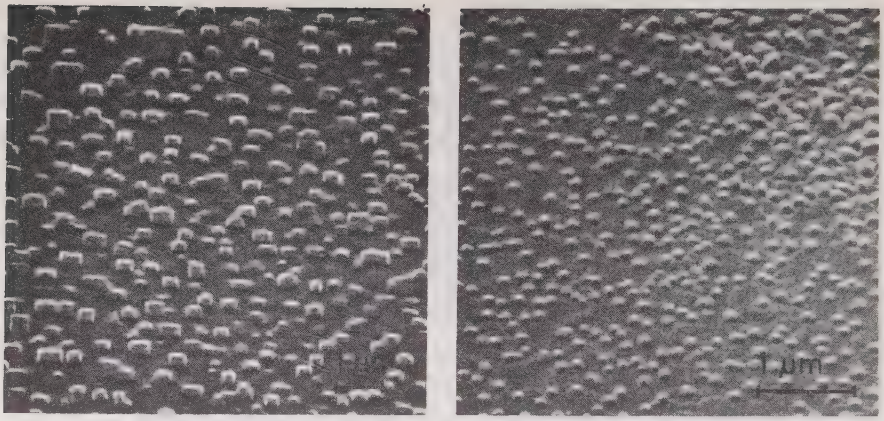

Abb. 13 REM-Aufnahmen von entmischten KCl-NaCl-Einkristallen.
links ξ = 0,04 cm Abkühlung nach b
rechts ξ = 0,025 cm Abkühlung nach d

dickeren Kohlefilm gegen den Einfluß der Luftfeuchtigkeit beim Transport zum REM, findet man solche Strukturen nicht. Ein nur geringer Kontrast durch die unterschiedliche mittlere Ordnungszahl von Teilchen und Matrix zeigt die Existenz solcher Partikel, läßt aber keine quantitative Auswertung zu. Wir benutzen daher an Luft gespaltene Proben, die innerhalb von 1 bis 5 min, normalerweise innerhalb von weniger als 2 min nach dem Spalten in das Vakuum des Bedampfungsgerätes gebracht wurden. Innerhalb dieser Grenzen konnte ein Einfluß der Dauer des Luftzutritts nicht festgestellt werden. Nach dem Bedampfen treten im Mikroskopvakuum innerhalb mehrerer Tage keine Veränderungen auf, die die Meßergebnisse beeinflussen.

1.4 Abdruckuntersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop

Da die in REM-Aufnahmen sichtbaren Teilchen ihre Form (Reliefstruktur) erst durch die Berührung mit der Luft annehmen, kann man aus solchen Aufnahmen nicht darauf schließen, wie die Teilchen im Volumen aussehen, und in der Diplomarbeit konnte auch nur indirekt gezeigt werden, daß die Größe der Teilchen durch das Ätzen nicht wesentlich verändert wird.

Oberflächenabdrücke von frischen Vakuumspaltflächen entmischter Kristalle zeigen keine Strukturen, die mit den Teilchen der REM-Aufnahmen in Beziehung gebracht werden können. Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß die Spaltfläche im Teilchen wesentlich von der der Umgebung abweicht, so daß der Rand durch Schrägbeschattung sichtbar gemacht werden könnte. Die Gitterkonstantendifferenz zwischen den reinen Substanzen beträgt über 10 %. Daher können Teilchen, wie sie im REM beobachtet werden, nicht kohärent sein und im Bereich der Phasengrenze ist mit einer hohen Versetzungsdichte zu rechnen, und man kann erwarten, daß bei einigen Teilchen hier nach dem Spalten Stufen in der Größenordnung der Gitterkonstante entstehen. Nun ist es möglich, atomare Stufen auf frischen Vakuumspaltflächen durch Bedampfen mit sehr wenig Gold sichtbar zu machen (BASSETT, 1958). Entspricht die Goldmenge einer mittleren Filmdicke von etwa 10 Å, so

bildet sich kein zusammenhängender Film, sondern es lagern sich kleine Goldteilchen auf der Oberfläche ab, und zwar bevorzugt an Stufen.

Wir spalteten entmischte Mischkristalle im Vakuum und bedampften sie bei einer Temperatur von etwa 100° C mit wenig Gold und anschließend mit Kohlenstoff. Abb.14 zeigt ein Foto eines solchen Dekorationsabdrucks. Man

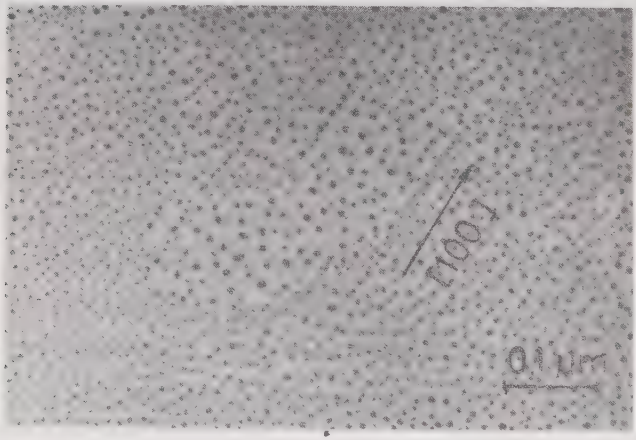

Abb. 14 Golddekorationsabdruck eines im Vakuum gespaltenen KCl-NaCl-Einkristalls.

findet nicht die regelmäßigen geradlinigen Anordnungen der Goldteilchen wie z.B. auf reinen KCl- oder NaCl-Kristallen. In der Mitte oben ist jedoch ein L-förmiges Gebiet geradlinig begrenzt (<100>-Richtungen) und von weniger, aber größeren Goldteilchen besetzt als die Umgebung. Die Kantenlängen liegen mit etwa 0,2 µm im Bereich der im REM gefundenen Teilchengröße, die Form des Bereichs entspricht gut der einiger Teilchen auf Abb. 13

Ähnlich begrenzte Bereiche treten häufiger auf, aber nicht so dicht wie die Teilchen im REM bei hohen Anfangskonzentrationen. Dies kann daran liegen, daß in solchen Gebieten Kristallfehler genügend dicht verteilt sind, um keine bevorzugte Keimbildung der Goldteilchen an Stufen mehr erkennen zu können, oder auch daran, daß nur ein Bruchteil der Teilchen beim Spalten an der Grenzfläche eine geeignete Struktur ausbildet.

Dies können wir als einen Hinweis werten, daß die Teilchen im REM nach Form und Größe ungefähr richtig beobachtet werden.

2. Auswertung

2.1 Auswertungsverfahren

Im REM wurden Kristalle der KCl-reichen Seiten von Proben aller in Abb. 12 dargestellten Temperaturprogramme untersucht. Dazu wurden jeweils 2 bis 8 Aufnahmereihen entlang einer Linie in Diffusionsrichtung angefertigt. Der Abstand ξ von der Berührungsfläche ist dabei durch die Kurve in Abb. 11 mit der Anfangskonzentration verknüpft.

Die Aufnahmen wurden dann mit einem Teilchengrößenanalysator (ZEISS TGZ 3) ausgemessen. Mit dem Gerät

werden die Teilchen ausgemessen und entsprechend ihrem Durchmesser (waagerechte Kantenlänge) einer von 48 Grössenklassen zugeordnet, und man erhält die Zahl n_i in der Klasse mit dem mittleren Durchmesser d_i. Wir nehmen an, was für größere Teilchen gerechtfertigt erscheint, daß alle Teilchen Würfel sind, und daß genau die Teilchen in ihrer wahren Größe sichtbar werden, die beim Spalten von der Spaltebene durchschnitten wurden. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, Teilchen der Kantenlänge d_i zu sehen, proportional zu d_i, und man erhält für die mittlere Teilchengröße

$$\bar{d} = \frac{\Sigma n_i}{\Sigma n_i / d_i} \qquad \text{(III.3)}$$

für die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit

$$Z_V = \frac{1}{F} \Sigma \frac{n_i}{d_i} = \frac{\Sigma n_i}{F\bar{d}} \qquad \text{(III.4)}$$

und pro Flächeneinheit

$$Z_F = \frac{\Sigma n_i}{F} \qquad \text{(III.5)}$$

2.2. Ergebnisse

Die Abb. 15 und 16 zeigen die Ergebnisse der nach (III.3-5) ausgewerteten Experimente. Die eingezeichneten Fehlerbalken geben den gesamten Streubereich der Messungen an und sind typisch auch für die übrigen Punkte. In Abb. 15 nimmt die Abkühlgeschwindigkeit von oben nach unten zu, in Abb. 16 von unten nach oben. Die Konzentrationsabhängigkeit ist wesentlich anders als sie nach den Ergebnissen von Teil II zu erwarten wäre. Dies kann sowohl am Experiment (Ätzung durch Luft) als auch daran liegen, daß das durchgerechnete Modell eine zu grobe Näherung für das reale System darstellt. Einen Hinweis für den Grund

Abb. 15
$\bar{d}$ als Funktion von ξ (bzw. x_{NaCl}) für die vier Abkühlkurven (sh.Abb.)

Δ a □ b + c o d

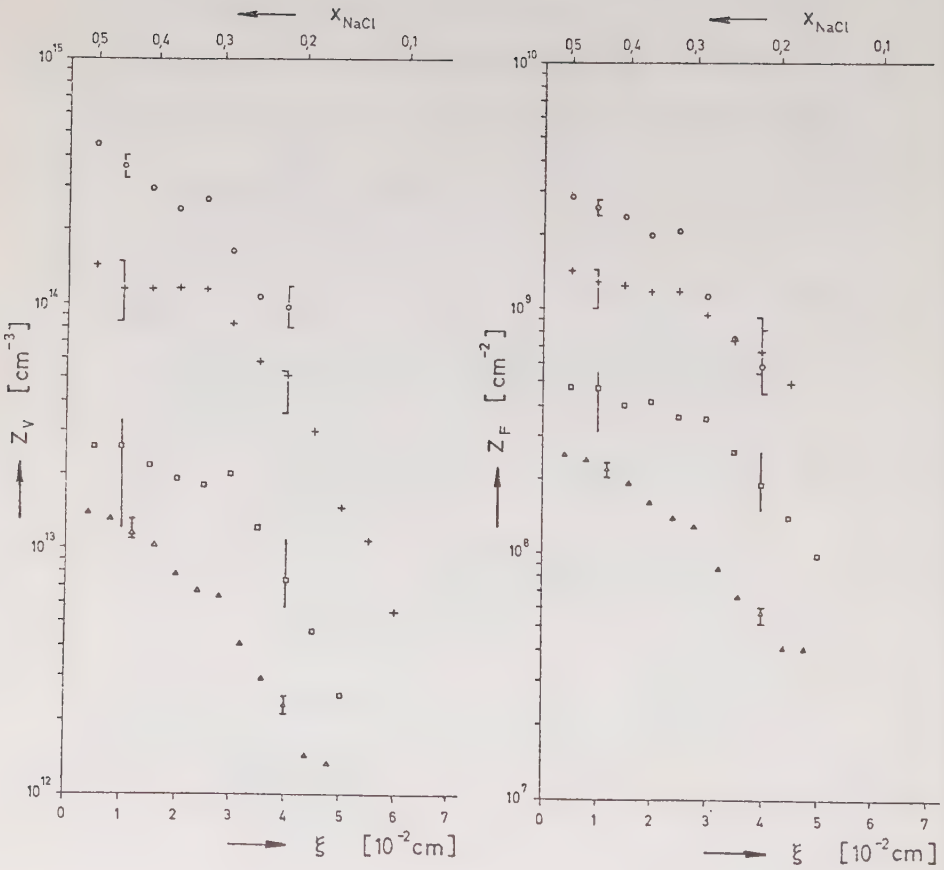

Abb. 16 Z_V und Z_F als Funktion von ξ (bzw. x_{NaCl})
für die Abkühlkurven (sh. Abb. 12)
Δa □b +c o d

liefert die Untersuchung der $\dot{T}$-Abhängigkeiten, die in Abb. 17 und 18 als Beispiel mit den Werten von ξ = 0,01 cm ($x_{NaCl} \approx 0,45$) und ξ = 0,04 cm ($x_{NaCl} \approx 0,25$) dargestellt sind. Die Übereinstimmung mit der jeweils eingezeichneten theoretischen Steigung ist befriedigend. Daher dürfte die abweichende Konzentrationsabhängigkeit nicht durch die Präparation verursacht sein.

Am stärksten weichen die Messungen $Z_V c$ vom Verlauf einer Geraden mit der theoretischen Steigung durch die übrigen Punkte ab ($-\dot{T} \approx 6\text{-}7\ K\,s^{-1}$). Eine Erklärung hierfür liefert möglicherweise die Abb. 19. Man erkennt, daß hier im Gegensatz zu Abb. 13 die Teilchen nicht statistisch verteilt, sondern deutlich geordnet sind. Diese besondere Anordnung der Teilchen wurde bei zwei - einschließlich Diffusion - völlig getrennten, aber gleichartig präparierten Proben gefunden. Die Linien, auf denen die Teilchen bevorzugt liegen, sind <100>-Richtungen parallel zur Trennfläche bei der Diffusion. Die Linienabstände nehmen mit zunehmender Konzentration ab. Solche Linien wurden auf diesen Proben häufig, aber nicht überall beobachtet. Ohne über die Ursache dieser besonderen Struktur etwas aussagen zu können, muß man doch annehmen, daß in diesen Proben die Keimbildungsbedingungen von den normalen Bedingungen abweichen. Dies kann dann Abweichungen im Versuchsergebnis verursachen. Außerdem kann schon allein die regelmäßig Anordnung der Teilchen dafür sorgen, daß die Spaltebene Teilchen im Volumen nicht statistisch

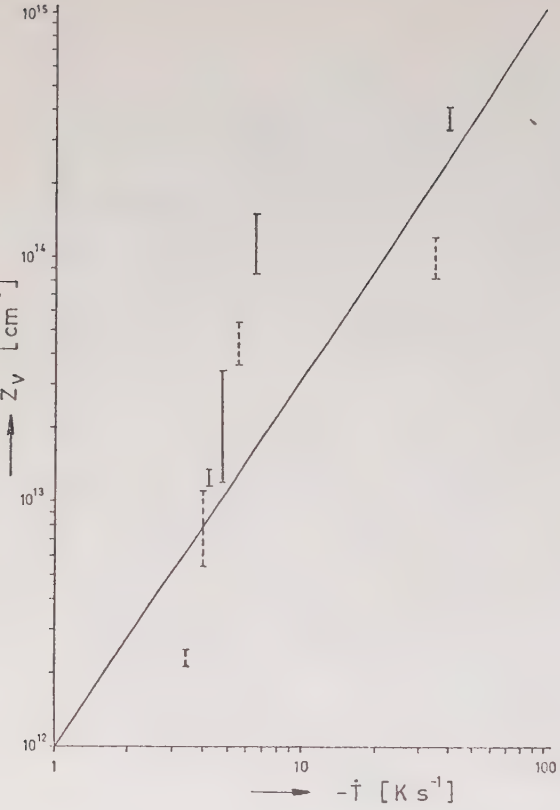

Abb. 17
Z_v als Funktion von $-\dot{T}$.
Die Gerade entspricht
$Z_v \alpha (-\dot{T})^{3/2}$.
⊢—⊣ ξ = 0,01 cm
⊢- -⊣ ξ = 0,04 cm.

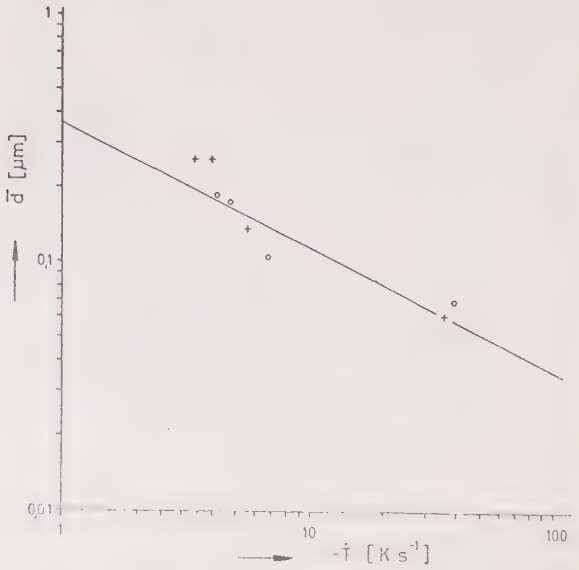

Abb. 18
$\bar{d}$ als Funktion von $-\dot{T}$.
Die Gerade entspricht
$\bar{d} \alpha (-\dot{T})^{-1/2}$.
+ ξ = 0,01 cm,
o ξ = 0,04 cm.

durchschneidet, sondern bevorzugt durch Linien mit vielen Teilchen verläuft.

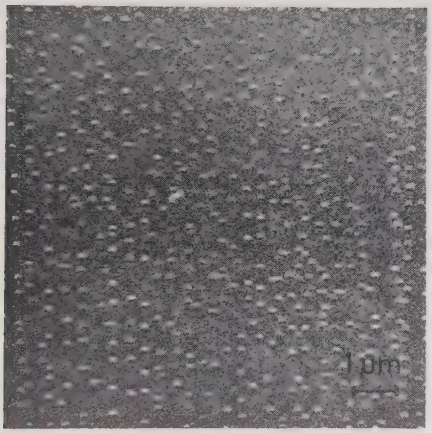

Abb. 19
Linienanordnung von Teilchen auf einem KCl-NaCl-Einkristall. ξ = 0,04 cm Abkühlung nach c.

2.3 Versuch einer Verbesserung der Modellrechnung durch Verwendung von thermodynamischen Daten des Systems KCl-NaCl

Um möglicherweise auch in der Konzentrationsabhängigkeit der Meßgrößen Z und d eine bessere Übereinstimmung zwischen dem Modell und Experimenten zu erhalten, oder eine Ursache für die Diskrepanzen zu finden, versuchten wir das Modell durch Verwendung von thermodynamischen Daten des Systems KCl-NaCl zu verbessern. Die notwendigen Änderungen am Rechenprogramm sind durch die systemabhängigen Größen auf S.13 gegeben.

a) x_{S1} und x_{S2}

Die Mischungslücke kann bis etwa 470°C entsprechend $x_{S1} \approx 0{,}45$ und $x_{S2} \approx 0{,}8$ gut durch zwei Exponentialfunktionen angenähert werden.

b) μ_2^M

Die chemische Potentialfunktion wurde aus der von TICHELAAR (1953) angegebenen molaren, freien Mischungsenthalpie berechnet.

c) σ

Für die spezifische Grenzflächenenergie wurde weiter (II.40) mit konstantem $A = 2\,k\,T_c$ benutzt.

d) D

D_o wurde um den Wert $1 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 s^{-1}$ variiert; Q wurde entsprechend 18 kcal mol^{-1} (sh.S.3) eingesetzt.

e) $\bar{V}$

Das System erfüllt die Bedingung $\bar{V}$ = const. nicht, allerdings hat es nur ein geringes Zusatzmischungsvolumen (kleiner als 1%, BUNK,1953). Da dann ein Teilchen und seine Verarmungszone zusammen fast dasselbe Volumen haben wie die homogene Mischung, sollten keine weitreichenden Spannungsfelder aufgebaut werden. Eine Änderung der Keimbildungsarbeit durch Kohärenzspannungen ist trotzdem zu erwarten, kann aber vom Programm in der vorliegenden Form nicht berücksichtigt werden. Wir setzten den Mittelwert der Molvolumina der reinen Substanzen $\bar{V}$ = 32,1 $cm^3 mol^{-1}$ ein.

Zur Beschreibung des Teilchenwachstums verwendeten wir den Ansatz (II.21a), da die Voraussetzung der unendlichen Umgebung sicher schlecht erfüllt ist.

Die Ergebnisse der so durchgeführten Rechnungen unterscheiden sich qualitativ nicht von denen der regulären Mischung. Die genauere thermodynamische Beschreibung beseitigt die Diskrepanz in der Konzentrationsabhängigkeit nicht. Nach den Ergebnissen des Teils II liegt es nahe, eine Korrektur durch eine andere Behandlung des Diffusionsproblems zu versuchen.

Nach ZLENKO und SHILINA (1960) ist die Aktivierungsenergie der Diffusion im intrinsischen Bereich von der Konzentration abhängig. Nach ihren Messungen im Bereich über 590°C steigt Q von etwa 20 kcal mol^{-1} für reines KCl linear auf etwa 100 kcal mol^{-1} im Bereich des Maximums der Mischungslücke.

Wir benutzten eine ähnliche Abhängigkeit im Bereich der Mischungslücke, wobei wir willkürlich $D(T_c) = 10^{-11}$ $cm^2 s^{-1}$ als konzentrationsunabhängig annehmen. Für die Abkühlung nach a (Abb. 12) berechnen wir dann mit den gegebenen Werten für Z als Funktion von x_o

x_o	15	25	35
Q[kcal mol^{-1}]	18	23	28
Z [cm^{-3}]	$6 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{15}$

Dieses Beispiel soll zeigen, daß man durch andere Wahl von Systemparametern die Ergebnisse der Rechnung so beeinflussen kann, daß ihre Konzentrationsabhängigkeit besser mit dem Experiment übereinstimmt. Es erscheint aber nicht sinnvoll, auf diesem Wege eine quantitative Übereinstimmung zu suchen.

Unter den vereinfachenden Annahmen, die beim Aufbau des Rechenmodells in Teil II benutzt wurden, läßt sich also eine quantitative Beschreibung der Entmischung nicht erreichen, auch wird die qualitative Konzentrationsabhängigkeit nicht richtig wiedergegeben. Die Rechnung beschreibt jedoch die Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Auf der Basis der klassischen Keimbildungstheorie wurde eine Rechenmodell zur Beschreibung der Entmischung in binären Systemen bei kontinuierlicher Abkühlung entwickelt. Im Rahmen dieses Modells wird der Ablauf des Entmischungsvorgangs in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration, der Wärmebehandlung, dem Diffusionskoeffizienten und dessen Aktivierungsenergie für eine streng reguläre Mischung mit diffusionsbestimmtem Teilchenwachstum diskutiert. Es wurde gezeigt, daß die Zahl der gebildeten Teilchen Z wesentlich durch $(\dot{T}/D)$ zur Zeit der Keimbildung bestimmt wird.

$$Z \alpha (-\dot{T}/D)^{3/2} \qquad \text{(II.48)}$$

Gleichzeitig gilt für den mittleren Radius der gebildeten Teilchen

$$\bar{r} \alpha (-\dot{T}/D)^{-1/2} \qquad \text{(II.50)}$$

Im experimentellen Teil wurde die Entmischung in durch Gegendiffusion hergestellten KCl-NaCl-Mischeinkristallen in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit $\dot{T}$ und der Anfangskonzentration x_o untersucht.

Bei gegebener Anfangskonzentration findet man eine befriedigende Übereinstimmung mit den Beziehungen (II.48) und (II.50).

Demgegenüber wurde die berechnete Abhängigkeit von der Anfangskonzentration experimentell nicht gefunden. Auch die Benutzung thermodynamischer Meßwerte des realen Systems anstelle der Funktionen der regulären Mischung verbessert dieses Ergebnis nicht.

V. Liste der häufig gebrauchten Symbole

A	Parameter der regulären Lösung
a_n	kinetische Konstante der Bildungsreaktion
D	Diffusionskoeffizient
D_o	Vorfaktor des Diffusionskoeffizienten
D_K	Diffusionskoeffizient für die Keimbildung
D_W	Diffusionskoeffizient für das Wachstum
d	Teilchendurchmesser, Kantenlänge
E_{ij}	Wechselwirkungsenergie zwischen nächsten Nachbarn
G^M	freie Mischungsenthalpie
J	Keimbildungshäufigkeit
k	Boltzmann-Konstante
N_i	Partikelzahl mit i Einerteilchen
N_L	Loschmidt'sche Zahl
n_i	Zahl der Teilchen einer Größenklasse (Auswertung)
Q	Aktivierungsenergie der Diffusion
$\bar{R}$	mittlerer Abstand der Teilchen
r	Teilchenradius
r_n	kritischer Keimradius
$\bar{r}$	mittlerer Teilchenradius
T_c	kritische Temperatur
T	absolute Temperatur
$\dot{T}$	Abkühlgeschwindigkeit
$\bar{V}$	Molvolumen

V_P	Volumenbruchteil der ausgeschiedenen Phase
W	Keimbildungsarbeit
x_2, x	Molenbruch der zweiten Komponente
x_o	Molenbruch in der Teilchenumgebung
x_{S1}	Grenzmolenbruch der Mischungslücke
x_{S2}	Grenzmolenbruch der Mischungslücke
Z_F	Zahl der Teilchen pro cm^2 in der Spaltebene
Z_V	Zahl der Teilchen pro cm^3
τ	Zeitkonstante der Abkühlung
μ^M	Mischungsanteil des chemischen Potentials
ξ	Ortskoordinate, Abstand von der Grenzfläche bei der Diffusion
σ	spezifische Grenzflächenenergie

VI. LITERATUR

ASIMOV, R. (1963), Acta Met. 11, 72.

BASSETT, G.A. (1958), Phil.Mag. 8, 1042.

BECKER,R. und W. DÖRING (1935), Ann.Physik 5.Folge 24, 719.

BECKER, R. (1955), Theorie der Wärme, Springer-Verlag.

BECKER,R. (1938), Ann.Physik, 5.Folge 32, 128.

BUNK, A.J.H. (1953) und G.W. TICHELAAR, Koninkl.Nederl. Akad. Van Wetenschappen Amsterdam B 56, 375.

CHATTERJEE, A. und D.J. FABIAN (1968), J.Inst.Metals 96, 186.

GOLDAK, G.R. und J.G. PAPP (1964), J.Inst.Metals 92, 230.

KAHLWEIT, M. (1970), in: Physical Chemistry, Vol.X, 719. Herausgeber H.Eyring, D.Henderson und W.Jost, Academic Press, New York.

KAMPMANN, L. und M. KAHLWEIT (1967), Ber.Bunsenges.physik. Chem. 71, 78;
(1970), Ber.Bunsenges.physik.Chem. 74, 456.

KURTZ, A.D., B.L. AVERBACH und M. COHEN (1955), Acta Met. 3, 442.

KÖSTER, W. und W. DANNÖHL (1936), Z. Metallk. 28, 248.

KÖSTER, W. und A. SCHNEIDER (1937), Z. Metallk. 29, 103.

TICHELAAR, G.W. (1956), Dissertation;
(1953), sh. BUNK, A.

VOSS, B. (1971), Diplomarbeit, Göttingen.

VOSS, B., G. SAUTHOFF und M. KAHLWEIT (1972), Acta Met. 20, 1177.

ZENER, C. (1949), J.Appl.Phys. 20, 950.

ZLENKO, V.Y. und G.V. SHILINA (1960), Fiz.Khim.Analiz., Akad.Nauk.SSSR, Sibirsk.Otd., Inst.Neorgan.Khim., Tr.Yubileinoi Konf., Novosibirsk, S. 190.

LEBENSLAUF

Am 14. 12. 1944 wurde ich als drittes Kind des Uhrmachermeisters Hellmut Voß und seiner Ehefrau Agnes, geb. Weiss, in Ratzeburg, Krs. Herzogtum Lauenburg geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich die dortige Knaben-Volksschule. Anschließend wechselte ich über zur Lauenburgischen Gelehrtenschule. Nach Durchlaufen des naturwissenschaftlichen Zweiges des Gymnasiums legte ich im März 1964 die Reifeprüfung ab. Anschließend diente ich zwei Jahre bei der Bundeswehr.

Im April 1966 nahm ich das Studium der Physik an der Freien Universität Berlin auf und legte dort im Juli 1968 die Diplomvorprüfung in Physik ab. Dann setzte ich mein Studium an der Universität Göttingen fort und fertigte unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Kahlweit in der Zeit von Februar 1970 bis März 1971 meine Diplomarbeit an. Nach der Diplomhauptprüfung in Physik im April 1971 setzte ich meine Arbeit im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abt. Kinetik der Phasenbildung, fort und fertigte in der Zeit von Mai 1971 bis März 1974 die vorliegende Dissertation an.